

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-324216

(43)Date of publication of application : 16.12.1997

(51)Int.Cl.

C21D 8/10
C21D 8/02
C21D 9/08
C22C 38/00
C22C 38/14
C22C 38/58

(21)Application number : 08-146026

(71)Applicant : NKK CORP

(22)Date of filing : 07.06.1996

(72)Inventor : ENDO SHIGERU
NAGAE MORIYASU
DOI MASAMITSU

(54) MANUFACTURE OF HIGH STRENGTH STEEL OR LINE PIPE, EXCELLENT IN HIC RESISTANCE**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of manufacture of a high strength steel for line pipe, excellent in HIC resistance, capable of stably and inexpensively preventing the occurrence of HIC while having strength as high as X80 grade.

SOLUTION: This steel can be manufactured by subjecting a steel slab, having a composition which contains, by weight, 0.02-0.08% C, 0.05-0.50% Si, 1.0-1.8% Mn, $\leq 0.010\%$ P, $\leq 0.002\%$ S, 0.005-0.05% Nb, 0.005-0.10% Ti, 0.01-0.07% Al, and 0.0005-0.0040% Ca and in which the carbon equivalent represented by (carbon equivalent)= $C+Mn/6+(Cu+Ni)/15+(Cr+Mo+V)/5$ is regulated to $\geq 0.32\%$, to heating and to rolling and then subjecting the resultant steel plate or a steel pipe, prepared by using the steel plate, to hardening treatment from $\geq 850^{\circ}\text{C}$ at $(5\text{ to }40)^{\circ}\text{C/sec}$ cooling rate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-324216

(43) 公開日 平成9年(1997)12月16日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 1 D 8/10		9270-4K	C 2 1 D 8/10	C
8/02		9270-4K	8/02	C
9/08			9/08	F
C 2 2 C 38/00	3 0 1		C 2 2 C 38/00	3 0 1 Z
38/14			38/14	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-146026

(22) 出願日 平成8年(1996)6月7日

(71) 出願人 000004123

日本鋼管株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(72) 発明者 遠藤 茂

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内

(72) 発明者 長江 守康

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内

(72) 発明者 土井 正充

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外4名)

(54) 【発明の名称】 耐H I C性に優れた高強度ラインパイプ用鋼の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 X 8 0 グレードといった高強度を有しながら、H I Cの発生を安価にかつ安定して防止することができる耐H I C性に優れた高強度ラインパイプ用鋼の製造方法を提供すること。

【解決手段】 重量%で、C : 0. 0 2 ~ 0. 0 8 %、S i : 0. 0 5 ~ 0. 5 0 %以下、M n : 1. 0 ~ 1. 8 %、P : 0. 0 1 0 %以下、S : 0. 0 0 2 %以下、N b : 0. 0 0 5 ~ 0. 0 5 %、T i : 0. 0 0 5 ~ 0. 1 0 %、A l : 0. 0 1 ~ 0. 0 7 %、C a : 0. 0 0 0 5 ~ 0. 0 0 4 0 %を含有し、以下に示す炭素当量が0. 3 2 %以上である鋼スラブを加熱圧延した鋼板あるいはその鋼板を用いた鋼管に対し、8 5 0 °C以上から5 ~ 4 0 °C / s e cの冷却速度で焼入れ処理を行う。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で、C：0.02～0.08%、Si：0.05～0.50%以下、Mn：1.0～1.8%、P：0.010%以下、S：0.002%以下、Nb：0.005～0.05%、Ti：0.005～0.10%、Al：0.01～0.07%、Ca：0.0005～0.0040%を含有し、以下に示す炭素当量が0.32%以上である鋼スラブを加熱圧延した鋼板あるいはその鋼板を用いた鋼管に対し、850℃以上から5～40℃/secの冷却速度で焼入れ処理を行うことを特徴とする耐HIC性に優れた高強度ラインパイプ用鋼の製造方法。

炭素当量 = $C + Mn / 6 + (Cu + Ni) / 15 + (Cr + Mo + V) / 5$

【請求項2】 重量%で、C：0.02～0.08%、Si：0.05～0.50%以下、Mn：1.0～1.8%、P：0.010%以下、S：0.002%以下、Nb：0.005～0.05%、Ti：0.005～0.10%、Al：0.01～0.07%、Ca：0.0005～0.0040%を含有し、さらに、Cu：0.50%以下、Ni：0.50%以下、Cr：0.50%以下、Mo：0.50%以下、V：0.10%以下のうち1種または2種以上を含有し、以下に示す炭素当量が0.32%以上である鋼スラブを加熱圧延した鋼板あるいはその鋼板を用いた鋼管に対し、850℃以上から5～40℃/secの冷却速度で焼入れ処理を行うことを特徴とする耐HIC性に優れた高強度ラインパイプ用鋼の製造方法。

炭素当量 = $C + Mn / 6 + (Cu + Ni) / 15 + (Cr + Mo + V) / 5$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐水素誘起割れ性に優れ、強度レベルがAPI規格X80グレードのラインパイプの素材として使用される鋼板または鋼管の製造方法に関する。本発明の製造方法においては、厚板ミルや熱延ミルにて鋼板とされ、UOE成形、プレスベンド成形、ロール成形などにより成形され、サブマージドアーク溶接や電縫溶接などにより溶接接合されて鋼管とされ、原油や天然ガスを輸送するためのラインパイプとして利用される。

【0002】

【従来の技術】硫化水素を含む原油や天然ガスの輸送に用いられるラインパイプには、一般に、強度、靱性、溶接性などラインパイプとして必要な特性の他に、耐水素誘起割れ性（耐HIC性）や耐応力腐食割れ性（耐SSCC性）などのいわゆる耐サワー性能が要求される。

【0003】ここでHICは、腐食反応により生成した水素イオンが鋼表面に吸着し、原子状の水素として鋼内部に侵入して、鋼中のMnSなどの非金属介在物や硬い

第2相組織のまわりに拡散・集積し、その内圧により発生するとされている。このため、HICの発生を防ぐための方法としてこれまでに以下の方法が提案されている。

【0004】（1）鋼中のS含有量を低下させるとともに、CaやREMなどを適量添加することにより、長く伸展したMnSの生成を抑制し、応力集中の小さい微細に分散した球状の介在物に形態を変えて割れの発生・伝播を抑制する（例えば、特開昭54-110119号公報）。

【0005】（2）中央偏析部での割れについては起点となり得る島状マルテンサイトの生成を抑制するとともに、割れの伝播経路となりやすいマルテンサイトやベイナイトなどの硬化組織の生成を抑制するために、鋼中のC、Mn、Pなどの偏析傾向の高い元素の含有量を低減したり、圧延前のスラブ加熱段階で合金元素偏析を解消するための均熱処理を施すか、あるいは圧延後の冷却時の変態途中でCの拡散による硬化組織の生成を防ぐために加速冷却を施す（例えば、特開昭61-60866号公報、特開昭61-165207号公報など）。

【0006】（3）焼入・焼戻しなどの熱処理を施したり、圧延仕上温度をオーステナイトの再結晶下限温度以上とするなど、割れ感受性の低いマイクロ組織を得る（例えば、特開昭54-12782号公報、特開昭62-7819号公報、特開平6-73450号公報など）。

【0007】（4）鋼中へのCuの添加により、表面に保護膜を形成して、鋼中への水素の侵入を抑制する（特開昭52-111815号公報）。

これらの各種方法で耐HIC性は向上し、耐サワー性を必要とするラインパイプもAPI規格X65グレードあるいはX70グレードまで大量生産されるようになった。

【0008】しかしながら、近年になって輸送効率の増大や敷設費用低減のためにより高強度の鋼管に対する要求が高まり、サワー環境で使用されるラインパイプにもX80グレードまでの高強度化が要求されるようになっている。

【0009】ところが、HICは強度の上昇とともに発生しやすくなるため、上記（1）～（4）の方法ではHICの発生を完全に抑制することができなくなってきた。具体的には、（1）の方法によって形態制御された介在物からも割れが発生するようになり、（2）の方法によって中央偏析対策を施した中心部以外の部分で割れが発生するようになる。また、（3）の方法のうち、焼入・焼戻し処理はラインパイプの大量生産にはコストおよび能率の面から不適當であるし、再結晶温度域仕上げによる組織制御もその効果が十分でなくなってくる。さらに（4）の方法によるCu被膜も、pHの低い環境ではその効果が期待できず、実際にpHが約3の硫化水素を飽和させた5%NaCl+0.5%CH₃COOH水

溶液（通称NACE溶液）では被膜の効果が得られていない。

【0010】最近になって、耐サワー性を有するX80グレードのラインパイプ用鋼板の製造方法が相次いで提案されている。その骨子は、低SおよびCa添加により介在物の形態制御を行いつつ、低C、低Mnとして中央偏析を抑制し、それに伴う強度の低下をCr、Mo、Niなどの添加と圧延後の加速冷却で補うというものであり、特開平5-9575号公報にはCr添加が、特開平5-271766号、特開平7-109519号の各公報にはCr-Mo添加が、特開平7-173536号公報にはNi-Cr-Mo添加が示されている。

【0011】しかし、これらはいずれも中央偏析部のHIC発生を防止するための方法であって、中央偏析部以外については具体的な割れ対策は施されていない。すなわち、引張強さが上昇すると、中央偏析部だけでなく板厚方向全体にHICが発生しやすくなるが、これら技術には板厚方向全体のHIC防止対策は示されていない。また、これらの方法はいずれも加速冷却まあるいは加速冷却後に焼戻し処理を行いX80グレードの鋼板を得ようとするものである。

【0012】良好な耐HIC性を得る熱処理方法として、特開昭62-7819号に加熱急冷の熱処理方法が示されているが、X80といった高強度を得ることは示されていない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであって、X80グレードといった高強度を有しながら、HICの発生を安価にかつ安定して防止することができる耐HIC性に優れた高強度ラインパイプ用鋼の製造方法を提供することを課題とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋼の添加元素と熱処理条件を変化させて種々の成分系・ミクロ組織を有する母材を作成し、耐HIC性と強度・靱性とを調査した。その結果、添加元素量および以下の式で示される炭素当量を規定した鋼に対して特定の焼入れ処理を行うことにより、X80グレードとして十分な強度と靱性および良好な耐HIC性能が得られることを見出した。

炭素当量 $=C+Mn/6+(Cu+Ni)/15+(Cr+Mo+V)/5$

本発明はこのような知見に基づいて完成されたものであり、第1に、重量%で、C:0.02~0.08%、Si:0.05~0.50%以下、Mn:1.0~1.8%、P:0.010%以下、S:0.002%以下、Nb:0.005~0.05%、Ti:0.005~0.10%、Al:0.01~0.07%、Ca:0.0005~0.0040%を含有し、上記炭素当量が0.32%以上である鋼スラブを加熱圧延した鋼板あるいはそ

の鋼板を用いた鋼管に対し、850℃以上から5~40℃/secの冷却速度で焼入れ処理を行うことを特徴とする耐HIC性に優れた高強度ラインパイプ用鋼の製造方法を提供するものである。

【0015】第2に、重量%で、C:0.02~0.08%、Si:0.05~0.50%以下、Mn:1.0~1.8%、P:0.010%以下、S:0.002%以下、Nb:0.005~0.05%、Ti:0.005~0.10%、Al:0.01~0.07%、Ca:0.0005~0.0040%を含有し、さらに、Cu:0.50%以下、Ni:0.50%以下、Cr:0.50%以下、Mo:0.50%以下、V:0.10%以下のうち1種または2種以上を含有し、上記炭素当量が0.32%以上である鋼スラブを加熱圧延した鋼板あるいはその鋼板を用いた鋼管に対し、850℃以上から5~40℃/secの冷却速度で焼入れ処理を行うことを特徴とする耐HIC性に優れた高強度ラインパイプ用鋼の製造方法を提供するものである。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。まず、本発明に係る鋼板の組成は、重量%で、C:0.02~0.08%、Si:0.05~0.50%以下、Mn:1.0~1.8%、P:0.010%以下、S:0.002%以下、Nb:0.005~0.05%、Ti:0.005~0.10%、Al:0.01~0.07%、Ca:0.0005~0.0040%であり、 $C+Mn/6+(Cu+Ni)/15+(Cr+Mo+V)/5$ で示される炭素当量が0.32%以上である。また、選択成分としてCu:0.50%以下、Ni:0.50%以下、Cr:0.50%以下、Mo:0.50%以下、V:0.10%以下のうち1種または2種以上を含有してもよい。

【0017】これら成分元素の限定理由は以下の通りである。

C:0.02~0.08%

C量が0.02%未満ではX80の所定の強度を確保することが難しくなり、一方0.08%を超えて過剰に添加すると鋼の靱性と耐HIC性の劣化を招く。また溶接性や耐硫化物応力腐食割れ性の観点からもC量の低減が望ましい。したがって、C量を0.02~0.08%の範囲とする。

【0018】Si:0.05~0.50%

Siは脱酸のために添加されるが、0.05%未満では十分な脱酸効果が得られない。一方、0.50%を超えると靱性や溶接性の劣化を引き起こす。したがって、Si量を0.05~0.50%の範囲とする。

【0019】Mn:1.0~1.8%

Mnは鋼の強度および靱性の向上に有効な鋼の基本成分として添加されるが、1.0%未満ではその効果が小さい。一方、1.8%を超えると溶接性と耐HIC性が著

しく劣化する。したがって、Mn量を1.0~1.8%の範囲とする。

【0020】P:0.010%以下

本発明の場合、Pは溶接性と耐HIC性とを劣化させる不純物元素であり、極力低減することが望ましいが、過度の脱Pはコスト上昇を招くため、P量の上限を0.010%とする。

【0021】S:0.002%以下

Caを添加してMnSからCaS系の介在物に形態制御をおこなったとしても、X80グレードの高強度材の場合には微細に分散したCaS系介在物も割れの起点となり得るため、S量を0.002%以下に低減する必要がある。

【0022】Nb:0.005~0.05%

Nbは圧延時の粒成長を抑制することによりマイクロ組織を細粒化し、ラインパイプとして十分な靱性を付与するために必要な必須成分であり、0.005%以上でその効果が有効に発揮される。しかし、0.05%を超えるとその効果がほぼ飽和し、溶接熱影響部の靱性を劣化させる。したがって、Nb量を0.005~0.05%の範囲とする。

【0023】Ti:0.005~0.10%

TiはTiNを形成してスラブ加熱時の粒成長を抑制し、結果としてマイクロ組織の微細化をもたらして靱性を改善する効果があり、その効果は0.005%以上で現れる。しかし、0.10%を超えると逆に靱性の劣化を引き起こす。したがって、Ti量を0.005~0.10%の範囲とする。

【0024】Al:0.01~0.07%

Alは脱酸剤として添加され、0.01%以上でその効果が有効に発揮される。しかし、0.07%を超えると清浄度が低下して耐HIC性の劣化を引き起こす。したがって、Al量を0.01~0.07%の範囲とする。

【0025】Ca:0.0005~0.0040%

Caは硫化物系介在物の形態制御に不可欠な元素であり、0.0005%以上でその効果が有効に発揮される。しかし、0.0040%を超えるとその効果が飽和し、逆に清浄度を低下させて耐HIC性を劣化させる。したがって、Ca量を0.0005~0.0040%の範囲とする。

【0026】炭素当量:0.32%以下

炭素当量はX80として十分な強度を得るために0.32%以上であることが必要であるため、0.32%以上とする。その上限はとくに規定する必要はない。

【0027】次に、任意添加成分の限定について説明する。

Cu:0.05%以下

Cuは靱性の改善と強度の上昇に有効な元素の一つであるが、0.05%を超えると、溶接性を阻害するため、添加する場合にはその量を0.05%以下に規制する必

要がある。

【0028】Ni:0.50%

Niは靱性の改善と強度の上昇に有効な元素の一つであるが、0.50%を超えるとその効果が飽和し、応力腐食割れが発生しやすくなる。したがって、添加する場合にはその量を0.50%の範囲とする。

【0029】Cr:0.50%以下

CrはMnとともに低CでもX80グレードとして十分な強度を得るために有効な元素であるが、0.50%を超えて添加すると溶接性に悪影響を与えるため、添加する場合には上限を0.50%とする。

【0030】Mo:0.50%以下

Moは靱性の改善と強度の上昇に有効な元素の一つであるが、0.50%を超えるとその効果が飽和し、溶接性や耐HIC性を阻害するため、添加する場合にはその量を0.50%以下とする。

【0031】V:0.10%以下

適量のVの添加は、靱性、溶接性や耐サワー性を劣化させずに強度を高めるため、Crとともに低CでもX80グレードとして十分な強度を得るために有効な元素であるが、0.10%を超えると溶接性を著しく損なうため、添加する場合にはその上限を0.10%とする。

【0032】次に、製造条件の限定理由について説明する。本発明においては圧延および加速冷却条件は特に限定する必要はない。焼入れ時の加熱温度は十分な靱性と耐HIC性とを得るために850℃以上とする。また、その際の冷却速度は十分な強度を得るために5℃/秒以上とする必要があり、また、靱性と耐HIC性を劣化させない冷却速度の上限は40℃/秒であるので、冷却速度は5~40℃/秒とする。なお、このような焼入れは、鋼板の状態で行ってもよいし、鋼管に成形してから行ってもよい。以上のような組成および製造条件により、良好な耐HIC性に加えて、良好な靱性も有するX80グレードの高強度鋼を製造することができる。

【0033】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例について説明する。表1に示す化学組成を有する鋼を熱間圧延して鋼板とし、表2に示す熱処理条件で熱処理を行った。これら鋼板について引張試験、シャルピー衝撃試験、HIC試験を行った。耐HIC試験はpHが約3の硫化水素を飽和させた5%NaCl+0.5%CH₃COOH水溶液（通称NACE溶液）中で行った。これらの結果を表2に併記する。なお、ここでは強度がX80として十分な場合、シャルピー試験でのvTrsが70℃以下の場合に良好な性能が得られているとした。また、HIC試験では割れ長さ率が15%以下の場合に良好であるとした。

【0034】

【表1】

(wt %)

	C	Si	Mn	P	S	Nb	Ti	Al	Ca	Cu	Ni	Cr	Co	V	Ceq (%)	
A	0.02	0.25	1.50	0.008	0.0008	0.008	0.010	0.030	0.0025						0.320	発
B	0.08	0.48	1.50	0.005	0.0015	0.040	0.015	0.010	0.0035						0.330	
C	0.06	0.05	1.55	0.004	0.0007	0.045	0.012	0.040	0.0022	0.10					0.325	
D	0.05	0.32	1.25	0.006	0.0008	0.025	0.010	0.055	0.0007	0.48	0.20				0.320	
E	0.04	0.28	1.32	0.009	0.0012	0.035	0.070	0.033	0.0021		0.49	0.15			0.323	明
F	0.04	0.31	1.25	0.008	0.0006	0.048	0.088	0.065	0.0024			0.48			0.344	
G	0.06	0.05	1.55	0.005	0.0005	0.044	0.025	0.025	0.0016				0.07		0.332	
H	0.03	0.22	1.32	0.004	0.0005	0.015	0.011	0.036	0.0018				0.45		0.340	
I	0.04	0.22	1.35	0.006	0.0008	0.041	0.009	0.033	0.0018	0.28	0.16		0.25		0.344	鋼
J	0.08	0.32	1.05	0.010	0.0016	0.028	0.055	0.035	0.0038		0.35		0.35	0.085	0.365	
K	0.05	0.26	1.45	0.009	0.0008	0.041	0.085	0.026	0.0018	0.29	0.20		0.33	0.055	0.401	
L	0.04	0.25	1.35	0.008	0.0012	0.035	0.012	0.033	0.0016						0.265	
M	0.01	0.35	1.90	0.007	0.0015	0.035	0.011	0.028	0.0025	0.25					0.343	比
N	0.10	0.33	1.35	0.006	0.0011	0.035	0.008	0.039	0.0022						0.325	
O	0.08	0.45	0.65	0.008	0.0006	0.044	0.022	0.031	0.0023	0.28	0.16		0.35		0.338	
P	0.04	0.36	1.25	0.015	0.0025	0.021	0.012	0.015	0.0015		0.35		0.45		0.362	
Q	0.05	0.28	1.35	0.008	0.0011			0.025	0.0016	0.35	0.18	0.25			0.360	例
R	0.05	0.36	1.45	0.007	0.0008	0.012	0.008	0.044	0.0045		0.65		0.12		0.359	

【0035】

* * 【表2】

鋼	鋼板	加熱温度 (°C)	冷却速度 (°C/s)	降伏強さ (MPa)	引張強さ (MPa)	韌性 (vIrs, J)	耐HIC性	
A	A-1	1050	2	380	502	-88	○	比較例
	A-2	1150	5	570	652	-83	○	発明例
	A-3	1050	10	560	635	-75	○	
	A-4	1050	40	650	750	-75	○	
	A-5	1050	50	680	820	-56	×	比較例
	A-6	800	20	560	657	-55	×	
	A-7	850	20	560	662	-92	○	発明例
B	B-1	900	20	578	693	-97	○	
C	C-1	950	20	569	683	-98	○	
D	D-1	1000	30	660	773	-85	○	
E	E-1	850	20	565	678	-108	○	
F	F-1	900	20	603	724	-110	○	
G	G-1	950	20	582	698	-99	○	
H	H-1	1100	20	595	714	-89	○	
I	I-1	950	20	603	723	-93	○	
J	J-1	1050	25	690	818	-90	○	
K	K-1	1050	10	603	743	-102	○	比較例
L	L-1	1100	20	464	556	-109	○	
M	M-1	950	15	551	671	-97	×	
N	N-1	950	30	669	782	-35	×	
O	O-1	900	20	591	709	-50	○	
P	P-1	1000	15	583	709	-91	×	
Q	Q-1	1050	15	580	706	-45	○	
R	R-1	1000	20	628	754	-84	×	
	R-2	800	30	728	854	-35	×	

【0036】表2に示すように、本発明の範囲内の組成を有し、本発明の範囲内の熱処理を行った本発明例のものはX80として十分な強度と良好な耐HIC性能が得

られた。

【0037】一方、本発明の範囲を満たす組成の鋼を用いても本発明の熱処理を行わない鋼板A-1、A-5、

A-6では、十分な性能が得られなかった。また、本発明の範囲を満たさない組成の鋼に本発明を満たす熱処理を行った鋼板L-1、M-1、N-1、O-1、P-1、Q-1、R-1、あるいは組成も熱処理条件も本発明を満たさない鋼板R-2でもやはり十分な性能が得られなかった。

*

*【0038】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、耐HIC性に優れたAPI規格X80グレードのラインパイプ用鋼を安価にかつ安定して製造することが可能となった。

フロントページの続き(51)Int.Cl.⁶

C22C 38/58

識別記号

片内整理番号

FI

C22C 38/58

技術表示箇所